

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-288259

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁶
H01L 21/363
C03B 23/02
C30B 29/48
H01L 21/203
33/00

識別記号 広内整理番号
8719-4M
8216-4G
M 8719-4M
D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 5 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願平6-102295

(22)出願日

平成6年(1994)4月15日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 藤井 智

相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

(72)発明者 寺田 敏行

相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社エレクトロニクス研究所内

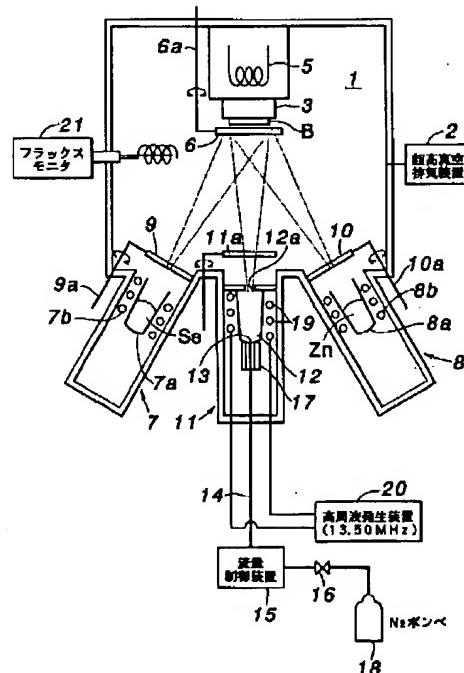
(74)代理人 弁理士 大島 陽一

(54)【発明の名称】 分子線エピタキシー装置

(57)【要約】

【目的】 窒素ドーピングガスの励起が容易であり、かつ結晶成長条件に影響を及ぼすことがなく、基板上に高い品質のII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させることができる構造の簡単な分子線エピタキシー装置を提供する。

【構成】 結晶成長室側に開口と共に窒素ガスの供給口を具備する有底筒状のケーシングの底部に磁石が設けられ、更にケーシングの外周に高周波コイルを配設したプラズマセルからなる励起セル装置を用いて窒素ドーパントを供給することで、低圧状態でも低い高周波パワーで高いプラズマ放電発光強度が得られることから、容易にドーパントガスを励起できると共にドーピングに寄与しない窒素分子ビーム量が減り、更に放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。また、プラズマを発生させる際の結晶成長室内の圧力変動が殆どなくなり成長原料の分子ビームが安定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の表面に、II族元素及びVI族元素からなる成長原料と窒素ドーパントガスとを供給することによりII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させる分子線エピタキシー装置であって、前記窒素ドーパントを供給する励起セル装置が、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を具備する有底筒状のケーシングと、該ケーシングの底部に設けられた磁石と、前記ケーシングの外周に配設された高周波コイルとを有するプラズマ励起セルからなることを特徴とする分子線エピタキシー装置。

【請求項2】 前記II族元素が亜鉛(Zn)からなり、前記VI族元素がセレン(Se)からなることを特徴とする請求項1に記載の分子線エピタキシー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板の表面にII族及びVI族の成長原料及び窒素ドーパントガスを供給することによりII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させる分子線エピタキシー装置に関し、特に上記ガスを励起させるための励起セル装置に特徴を有する分子線エピタキシー装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化合物半導体のエピタキシャル結晶成長には主として分子線エピタキシー法（以下、本明細書ではMBE法と略記する）や有機金属化学気相成長法などが一般的に用いられている。

【0003】一方、特開昭62-88329号公報にはII-VI族のエピタキシャル結晶の一例として砒化ガリウム(GaAs)基板上へのセレン化亜鉛(ZnSe)のエピタキシャル結晶を成長させ、ドーパントとして砒素(As)、リン(P)、または窒素(N)を導入してp型結晶を得るための構造が開示されている。また、米国のDePuydtによれば、MBE法にてrfプラズマ励起セルにより活性窒素ビームを発生させ、 10^{18} cm^{-3} 台の窒素ドーピングを実現する方法が提案されており(Appl.Phys.Lett.57,2127(1991)参照)、これにより低抵抗のp型結晶が得られることが示唆されている。

【0004】しかしながら、rfプラズマ励起セルにより活性窒素ビームを発生させるには、気圧条件を少なくとも $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ torr}$ 程度にしなければならないが、MBE法の一般的な適用条件が $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ torr}$ 程度であることから、条件が一致せず、例えば多い窒素流量や高い高周波パワー($300\text{W} \sim 500\text{W}$)を必要とし、ドーピングに寄与しない窒素分子ビーム量が増えたり、セル周辺が加熱されて放電室内壁などからの汚染物質が発生するばかりでなく、プラズマ発生時の圧力変動によりクヌーセンセルから発生する成長原料の分子ビームに揺らぎなどを生じるため、これらの理由か

ら結晶の品質が低下する問題があり、実際にはあまり現実的ではなかった。

【0005】一方、ECRプラズマ放電やマイクロ波放電を用いて窒素ラジカルビームを発生させる方法も提案されているが(ECRプラズマ放電：例えばS.Itoh et al., Jpn.J.Appl.Phys.31,L1361(1992)参照、マイクロ波放電：例えば塙他第40回応用物理学関係連合講演会31p-ZN1参照)、rfプラズマ励起セルよりもやや低い気圧(10^{-7} torr 程度)で放電を維持できるものの、上記結晶の品質低下、分子線の揺らぎなどの問題を完全に解決することはできず、またrfプラズマ励起セル程の高濃度ドーピングが困難であり、更に装置が複雑、かつ高価であることからメンテナンス性やコスト面で問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述したような従来技術の問題点に鑑みられたものであり、その主な目的は、窒素ドーピングガスの励起が容易であり、かつ結晶成長条件に影響を及ぼすことがなく、基板上に高い品質のII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させることができ、更に構造の簡単な分子線エピタキシー装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述した目的は本発明によれば、基板の表面に、II族元素及びVI族元素からなる成長原料と窒素ドーパントガスとを供給することによりII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させる分子線エピタキシー装置であって、前記窒素ドーパントを供給する励起セル装置が、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を具備する有底筒状のケーシングと、該ケーシングの底部に設けられた磁石と、前記ケーシングの外周に配設された高周波コイルとを有するプラズマ励起セル（以下、本明細書ではヘリコンプラズマ励起セルと記す）からなることを特徴とする分子線エピタキシー装置を提供することにより達成される。

【0008】

【作用】上述の構成によれば、ヘリコンプラズマ励起セルにより低圧($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ torr}$ 程度)の状態であっても低い高周波パワー($5\text{W} \sim 300\text{W}$)でrfプラズマ励起セルよりも1桁程度高いプラズマ放電発光強度が得られることから、プラズマを発生させる際の結晶成長室の圧力変動が殆どなく、クヌーセンセルから放出される成長原料(Zn, Se)の分子ビームが安定する。また、ドーピングに寄与しない窒素分子ビーム量が減り、成長面でのマイグレーションが促進され、更にセル周辺の加熱が抑制されて放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。図3に、窒素ガス流量を 0.1 cc/min 、スペクトル位置 763nm として他の条件を同じにしたヘリコンプラズマ励起セルとrfプラズマ励起セルとで高周波パワーに対するプラズマ放電発光

強度を比較したグラフを示す。

【0009】

【実施例】以下、添付の図面に従って本発明の好適実施例について説明する。

【0010】図1は本発明が適用された分子線エピタキシー装置(MBE装置)の概略構成を示す模式的断面図である。本実施例は砒化ガリウム(GaAs)基板上へのセレン化亜鉛(ZnSe)のエピタキシャル結晶を成長させ、ドーパントとして窒素(N)を導入してP型結晶を得るためのMBE装置である。

【0011】超高真空排気装置2により 10^{-7} ~ 10^{-9} torr程度の高真空中を維持可能な結晶成長室1内にはホルダ3により処理表面が下向きになるように基板Bが保持されている。このホルダ3の基端側、即ち図に於ける上側には基板加熱用のヒータ5が設けられている。また、円板状のメインシャッタ6が、基板Bの成膜を開始する位置、即ち基板Bの処理表面を覆わない位置と、成膜を停止する位置、即ち基板Bの処理表面を覆う位置との間で回動自在に支持され、その駆動軸6aを外部から回転させることにより成膜を選択的に開始/停止し得るようになっている。

【0012】結晶成長室1の下部に於ける基板Bと概ね対向する位置には、基板Bに向けて開口する2つのクマーセンセル(以下、本明細書ではKセルと略記する)7、8が設けられている。これらKセル7、8は、基板Bに向けて開口するつば7a、8aとこれららるつば7a、8aを加熱するためのヒータ7b、8bとを有している。また、各Kセル7、8の開口部には上記メインシャッタ6と同様な円板状のシャッタ9、10が、各Kセル7、8の開口を覆う位置と、開口を覆わない位置との間で回動自在に支持され、その駆動軸9a、10aを外部から回転させることにより選択的に各るつば7a、8a内に受容された成長原料を分子ビームとして基板Bに向けて照射することになっている。

【0013】一方、各Kセル7、8とは別に結晶成長室1の下部に於ける基板Bと概ね対向する位置に窒素プラズマの励起セル装置11が設けられている。図2に良く示すように、この励起セル装置11は、結晶成長室1側に開口し、内部にプラズマ発生室を郭成する高純度セラミックからなる有底筒状のケーシング12と、該ケーシング12の底部に開口し、かつ管路14、流量制御装置15及び減圧弁16を介して窒素ボンベ18に接続された窒素ガスの供給口13と、管路14を外側するようにケーシング12の底部に設けられた筒状の磁石17と、ケーシング12の外周に配設され、高周波発生装置20に接続された高周波コイル19とを具備するプラズマ励起セルからなる。ケーシング12の開口にはこれを絞るオリフィス12aが設けられている。また、ケーシング12の開口には上記シャッタと同様なシャッタ11aが設けられている。

【0014】尚、結晶成長室1内の適宜な位置には公知のB-A型電離真空計からなるフラックスモニタ21が設けられ、各分子ビームの強度を測定し得るようになっている。

【0015】以下に本実施例の作動要領について説明する。まず、つば7aにセレン(Se)、つば8aに亜鉛(Zn)を受容し、基板Bをホルダ3に下向きに保持して結晶成長室1内を超高真空排気装置2により真空引きして 10^{-7} ~ 10^{-9} torr程度の高真空中を維持する。そして、基板Bを回転させると共に加熱すると共にセレン、亜鉛を加熱する。このとき、各シャッタ6、9、10、11aはまだ閉じられている。

【0016】次に、所定時間経過後に各シャッタ9、10を順番に開閉してフラックスモニタ21をもってセレン及び亜鉛の分子ビームが強度1:1で安定したことを見認する。そして、シャッタ11aを開いて励起セル装置11にて高周波を発生させ(5W~300W)、窒素ガスを $0.01\text{cc}/\text{min}$ ~ $0.5\text{cc}/\text{min}$ の範囲の流量でケーシング12内に郭成されたプラズマ発生室に供給する。ここでは磁石17による磁場と高周波コイル19との相互作用により高密度の窒素プラズマが発生する。その後、窒素プラズマが安定したら、シャッタ9、10、11aを開き、最後にシャッタ6を開いて基板Bの表面にセレン化亜鉛のエピタキシャル結晶を成長させつつその中に窒素をドーパントとして導入してP型結晶を得ることができる。このようにして形成されたP型結晶では $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のキャリヤ濃度が得られた。

【0017】ここで、高周波パワーを5W未満にすると放電が起こらず、300Wを超えると結晶中に窒素原子が入り過ぎて結晶の品質が低下する。また、窒素ガス流量を $0.01\text{cc}/\text{min}$ 未満にすると放電を維持することが困難になり、 $0.5\text{cc}/\text{min}$ を超えるとMBE装置の結晶成長に於ける圧力条件から外れる心配が生じる。

【0018】尚、本実施例に於てフラックスモニタ21を常に監視してその値に応じて各Kセル7、8のヒータ7b、8bの温度を制御すれば、in-situで各分子ビームをフィードバック制御でき、結晶の品質向上することができる。

【0019】また、本実施例ではII族元素として亜鉛を用い、VI族元素としてセレンを用いたが、II族元素としてカドミウム(Cd)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)のいずれか、VI族元素として硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)、マンガン(Mn)のいずれかまたはこれらのII-VI族混晶を用いても同様な効果が得られる。更に、本実施例では結晶成長基板として砒化ガリウム(GaAs)基板を用いたが、ZnSeやGaP或いは砒化ガリウム(GaAs)基板上に適宜な薄膜結晶(例えばエピタキシャル結

5

晶成長させた砒化ガリウム膜など)を形成させたものであっても良い。

【0020】

【発明の効果】上記した説明により明らかなように、本発明に基づく分子線エピタキシー装置によれば、II-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶を成長させるために、窒素ドーパントを供給するべく、結晶成長室側に開口すると共に窒素ガスの供給口を有する有底筒状のケーシングの底部に磁石が設けられ、更にケーシングの外周に高周波コイルを配設したプラズマ励起セルからなる励起セル装置を用いることにより、低圧(10^{-7} ~ 10^{-9} torr程度)の状態であっても低い高周波パワー($5W$ ~ $300W$)で高いプラズマ放電発光強度が得られることから、容易にドーパントガス(窒素ガス)を励起できると共にドーピングに寄与しない窒素分子ビーム量が減り、成長面でのマイグレーションが促進され、更に放電室内壁などからの汚染物質の発生が抑制される。また、プラズマを発生させる際の結晶成長室内的圧力変動が殆どないことから成長原料の分子ビームが安定する。以上のことから従来の分子線エピタキシー装置に簡単な構造を付加するのみでII-VI族化合物半導体エピタキシャル結晶の品質を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく好適実施例に於ける分子線エピタキシー装置の概略構成を示す模式的断面図である。

【図2】図1の励起セル装置のみの要部拡大断面図である。

【図3】ヘリコンプラズマ励起セルとRFプラズマ励起

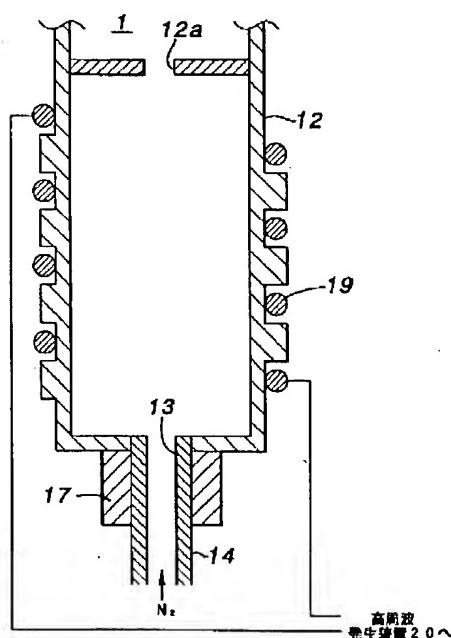
6

セルとで高周波パワーに対するプラズマ放電発光強度を比較したグラフである。

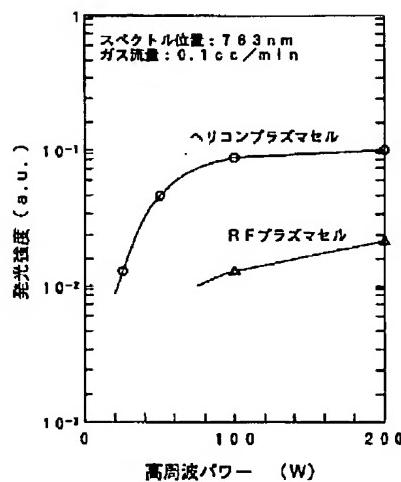
【符号の説明】

- | | |
|---------|--------------|
| 1 | 結晶成長室 |
| 2 | 超高真空排気装置 |
| 3 | ホルダ |
| 5 | ヒータ |
| 6 | メインシャッタ |
| 6a | 駆動軸 |
| 10 | 7, 8 クヌーセンセル |
| 7a, 8a | るつば |
| 7b, 8b | ヒータ |
| 9, 10 | シャッタ |
| 9a, 10a | 駆動軸 |
| 11 | 励起セル装置 |
| 11a | シャッタ |
| 12 | ケーシング |
| 12a | オリフィス |
| 13 | 窒素ガス供給口 |
| 20 | 14 管路 |
| | 15 流量制御装置 |
| | 16 減圧弁 |
| | 17 磁石 |
| | 18 窒素ボンベ |
| | 19 高周波コイル |
| | 20 高周波発生装置 |
| | 21 フラックスモニタ |

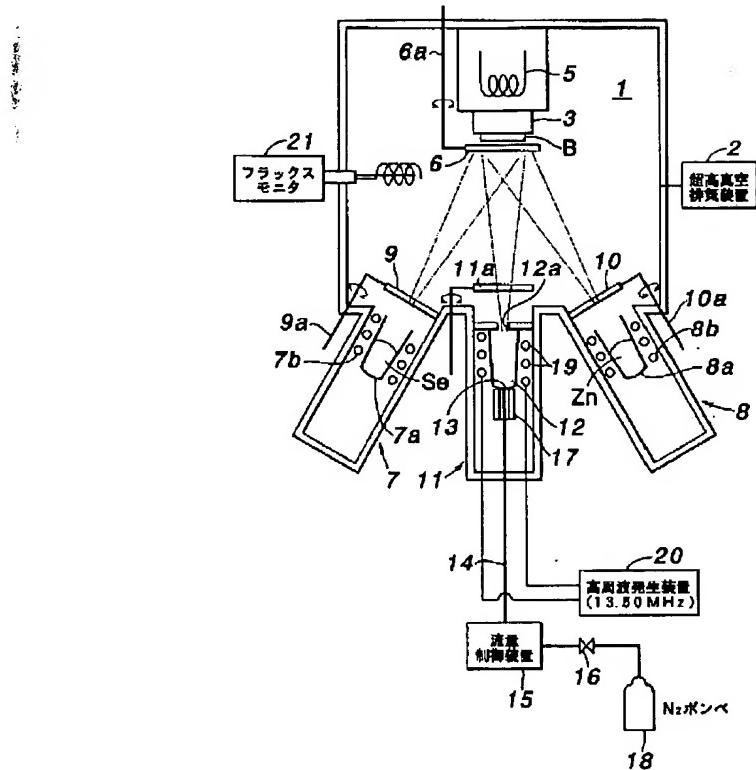
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H05H 1/46

識別記号 庁内整理番号

L 9014-2G

F I

技術表示箇所